

- [0005] 本発明の目的は、テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを製造するに際し、その反応収率を高め得る方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] かかる本発明の目的は、上記2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法において、反応を一般式 $RfCOORf'$ （ここで、 Rf は炭素数1〜5のポリフルオロアルキル基であり、 Rf' は水素原子または炭素数1〜5のポリフルオロアルキル基である）で表わされたポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルの存在下で行うことによって達成される。

発明の効果

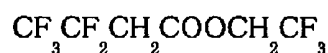
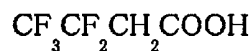
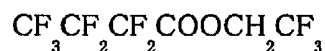
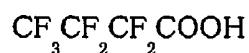
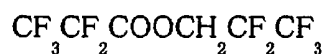
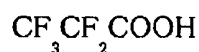
- [0007] テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを製造するに際し、その反応をポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルの存在下で行うことにより、その反応収率を約2倍以上高め、約40%近くに迄高めることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0008] 2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造は、無水フッ化水素中にホルムアルデヒド発生源化合物およびポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルを仕込み、そこにテトラフルオロエチレンを導入することによって行われる。ホルムアルデヒド発生源化合物としては、ホルムアルデヒド自体を用いることができるが、ホルムアルデヒドは重合し易いなど取扱い上の困難性がみられるので、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の重合物が好んで用いられる。重合物からホルムアルデヒドを発生させる方法としては、酸分解、熱分解等の方法があるが、フッ化水素を反応系に用いているので、それによる酸分解法が一般に用いられる。
- [0009] 反応に使用される無水フッ化水素は、ホルムアルデヒド重合物を酸分解すると共に溶媒の役割をも兼ねているため、ホルムアルデヒド重合物のHCHO換算したモル数の1.0〜20当量、好ましくは5〜15当量の割合で用いられる。また、ポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルは、ホルムアルデヒド重合物のHCHO換算したモル数の約0.05〜10当量、好ましくは約0.2〜1.0当量の割合で用

いられる。

- [0010] 前記一般式で表わされるポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルとしては、好ましくはトリフルオロ酢酸 CF_3COOH 、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ が用いられるが、この他次のような化合物も用いられる。



- [0011] 反応は、始めに無水フッ化水素、ホルマリン重合体およびポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルを仕込んだ後に、テトラフルオロエチレンを導入することにより行われる。この反応は、常圧下でも加圧下でも行われるが、常圧の場合にはテトラフルオロエチレンが系外に排出され、テトラフルオロエチレンベースの収率を低下させるため、その流量を制限する必要がある、また反応に時間がかかるので、加圧条件下、一般には約0.1〜2MPa程度の加圧条件下で行われる。
- [0012] 反応温度に関しては、それが低すぎると反応速度が遅くなり、また副生成物量も多くなって収率の低下を招き、一方高すぎると目的生成物が分解するなどして収率の低下を招くので、一般には約0〜100℃、好ましくは約30〜60℃の温度条件下で反応が行われることが適当である。

実施例

- [0013] 次に、実施例について本発明を説明する。

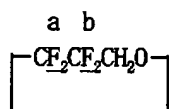
[0014] 実施例1

容量10Lのオートクレーブ中に、トリフルオロ酢酸800gおよびHCHO源としてのパラ

ホルムアルデヒド500gを仕込み、攪拌しながら無水フッ化水素2.9kgを仕込んだ。その後加温し、内温が50℃になった時点で、テトラフルオロエチレン[TFE]を0.88MPaの圧力で導入した。TFEを仕込み始めると直ぐに内温が上昇し、オートクレーブ内の圧力が低下した。反応中、内圧を0.88MPaに保つように、絶えず圧縮機によりTFEの分添を行った。1.1kgのTEEを仕込んだ時点で分添を終了し、その後12時間エージングを行った。エージング終了後、内温50℃で内容物を-20℃の冷却トラップに留出させた後、アルカリによる中和および水洗を行い、1130gの粗製物を得た。

- [0015] この粗製物のNMR分析の結果、目的生成物である2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの含有率は51.7重量%であった。この粗製物を蒸留により精製すると、常圧にて沸点27～29℃の留分が592g(純度95%)得られ、これはTFE換算ベースの収率として39.3%であった。

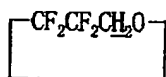
^{19}F -NMR(CFCl_3 基準):



a -78.4ppm

b -118.0ppm

^1H -NMR:



δ 4.89ppm(ZH、t、J=10.2Hz)

[0016] 実施例2

実施例1において、トリフルオロ酢酸量を800gから400gに変更し、570g(純度93重量%)の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを得た。TFE換算ベースの収率は、37.1%であった。

[0017] 実施例3

実施例1において、トリフルオロ酢酸の代りに、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ が800g用いられ、粗製物を960g(テトラフ

ルオロオキシタン含有率55.6重量%)を得た。この粗製物を蒸留により精製すると、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタン524g(純度96%)が得られ、これはTFE換算ベースの収率として35.2%であった。

[0018] 実施例4

実施例1において、トリフルオロ酢酸の代りに、2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロ酢酸エステル $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ が800g用いられ、粗製物を982g(テトラフルオロオキシタン含有率56.8重量%)を得た。この粗製物を蒸留により精製すると、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタン540g(純度95%)が得られ、これはTFE換算ベースの収率として35.9%であった。

[0019] 比較例

実施例1において、トリフルオロ酢酸を用いなかった。279g(純度94重量%)の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンが得られ、TFE換算ベースの収率は18.3%であった。

請求の範囲

- [1] テトラフルオロエチレンとホルムアルデヒド発生源化合物とを無水フッ化水素中で反応させ、2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンを製造するに際し、反応を一般式 $RfCOORf'$ （ここで、 Rf は炭素数1-5のポリフルオロアルキル基であり、 Rf' は水素原子または炭素数1-5のポリフルオロアルキル基である）で表わされたポリフルオロアルキルカルボン酸またはそのポリフルオロアルキルエステルの存在下で行うことを特徴とする2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。
- [2] 一般式 $RfCOORf'$ で表わされるカルボン酸が CF_3COOH である請求項1記載の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。
- [3] 一般式 $RfCOORf'$ で表わされるカルボン酸エステルが $CF_3COOCH_2CF_2CF_3$ である請求項1記載の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。
- [4] 一般式 $RfCOORf'$ で表わされるカルボン酸エステルが $CF_3COOCH_2CF_3$ である請求項1記載の2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D305/08//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D305/08//C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-97277 A (Daikin Industries, Ltd.), 15 May, 1986 (15.05.86), Page 1, right column (Family: none)	1-4
A	JP 63-146868 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 June, 1988 (18.06.88), Page 2, upper right column & EP 252454 A & US 4886581 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2005 (24.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C 07 D 305/08 // C 07 B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C 07 D 305/08 // C 07 B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 61-97277 A (ダイキン工業株式会社) 1986. 05. 15 第1頁右欄など (ファミリーなし)	1-4
A	JP 63-146868 A (ダイキン工業株式会社) 1988. 06. 18 第2頁右上欄など & EP 252454 A & US 4886581 A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
24. 03. 2005

国際調査報告の発送日
12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
福井 美穂

4 P 3337

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

THIS PAGE BLANK (USPTO)